

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application: 2003年 4月 2日

出願番号 Application Number: 特願 2003-099670

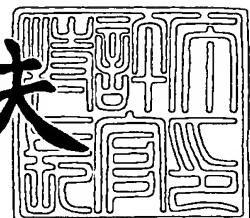
[ST. 10/C]: [JP 2003-099670]

出願人 Applicant(s): 株式会社半導体先端テクノロジーズ
日立化成工業株式会社

2004年 2月 25日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 02PR046A
【提出日】 平成15年 4月 2日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01L 21/31
【発明者】
【住所又は居所】 茨城県つくば市小野川16番地1 株式会社半導体先端
テクノロジーズ内
【氏名】 実沢 佳居
【発明者】
【住所又は居所】 茨城県つくば市小野川16番地1 株式会社半導体先端
テクノロジーズ内
【氏名】 松本 功
【発明者】
【住所又は居所】 茨城県つくば市小野川16番地1 株式会社半導体先端
テクノロジーズ内
【氏名】 大橋 直史
【発明者】
【住所又は居所】 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式
会社総合研究所内
【氏名】 阿部 浩一
【発明者】
【住所又は居所】 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式
会社山崎事業所内
【氏名】 桜井 治彰
【特許出願人】
【識別番号】 597114926
【氏名又は名称】 株式会社半導体先端テクノロジーズ

【特許出願人】**【識別番号】** 000004455**【氏名又は名称】** 日立化成工業株式会社**【代理人】****【識別番号】** 100082175**【弁理士】****【氏名又は名称】** 高田 守**【電話番号】** 03-5379-3088**【選任した代理人】****【識別番号】** 100106150**【弁理士】****【氏名又は名称】** 高橋 英樹**【電話番号】** 03-5379-3088**【選任した代理人】****【識別番号】** 100120569**【弁理士】****【氏名又は名称】** 大阿久 敦子**【電話番号】** 03-5379-3088**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 049397**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 0214704**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 多孔質膜の形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上に、ポリシロキサン、空孔形成材、オニウム塩および溶媒を含む膜形成用組成物を塗布する塗布工程と、

前記膜形成用組成物から前記溶媒を蒸発させる第1の加熱処理工程と、不活性ガス雰囲気下において前記ポリシロキサンの重合を進める第2の加熱処理工程と、

酸化性ガス雰囲気下において前記空孔形成材を気化させる第3の加熱処理工程とを有することを特徴とする多孔質膜の形成方法。

【請求項 2】 前記第1の加熱処理工程は、不活性ガス雰囲気下において350℃以下の温度で行われる請求項1に記載の多孔質膜の形成方法。

【請求項 3】 前記第2の加熱処理工程は400℃以下の温度で行われる請求項1または2に記載の多孔質膜の形成方法。

【請求項 4】 前記第2の加熱処理工程は350℃以下の温度で行われる請求項1～3のいずれか1に記載の多孔質膜の形成方法。

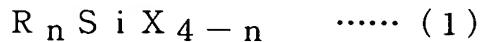
【請求項 5】 前記第3の加熱処理工程は、前記第2の加熱処理工程と同じ温度または前記第2の加熱処理工程よりも低い温度で行われる請求項1～4のいずれか1に記載の多孔質膜の形成方法。

【請求項 6】 前記酸化性ガスは酸素ガスである請求項1～5のいずれか1に記載の多孔質膜の形成方法。

【請求項 7】 前記酸素ガスはオゾンまたは酸素ラジカルを含む請求項6に記載の多孔質膜の形成方法。

【請求項 8】 前記ポリシロキサンは、一般式(1)

【化1】



(式中、Rは水素原子または炭素数1～20の有機基を示し、Xは同一または異なる加水分解性基を示し、nは0～2の整数である。nが2のときRは同一でもよく異なっていてもよい。)

で表わされる化合物の加水分解縮合物である請求項1～7のいずれか1に記載の多孔質膜の形成方法。

【請求項9】 前記ポリシロキサンの重量平均分子量は300～20,000の範囲にある請求項8に記載の多孔質膜の形成方法。

【請求項10】 前記空孔形成材は、重量平均分子量200～10,000のアルキレンオキサイド構造を有する重合体である請求項1～9のいずれか1に記載の多孔質膜の形成方法。

【請求項11】 前記オニウム塩はアンモニウム塩である請求項1～10のいずれか1に記載の多孔質膜の形成方法。

【請求項12】 前記溶媒は、アルキレングリコールジアルキルエーテルまたはジアルキレングリコールジアルキルエーテルである請求項1～11のいずれか1に記載の多孔質膜の形成方法。

【請求項13】 前記基板は半導体基板である請求項1～12のいずれか1に記載の多孔質膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は多孔質膜の形成方法に関し、より詳しくは、半導体集積回路において低誘電率絶縁膜として用いられる多孔質膜の形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、半導体デバイスの高速化は著しく、多層配線部における配線抵抗と配線間や配線層間の寄生容量に起因する信号伝搬速度の低下による伝送遅延が問題となってきた。このような問題は、半導体デバイスの高集積化に伴う配線幅および配線間隔の微細化につれて配線抵抗が上昇し且つ寄生容量が増大するので、益々顕著となる傾向にある。

【0003】

従来より、このような配線抵抗および寄生容量の増大に基づく信号遅延を防止するために、アルミニウム配線に代わる銅配線の導入が行われるとともに、層間

絶縁膜として低誘電率の絶縁膜材料を用いることが試みられてきた。例えば、 SiO_2 （酸化シリコン）膜中にメチル基を導入した SiOC （酸炭化シリコン、Carbon Doped Silicon Oxide）膜やポリアリルエーテル誘導体膜などの有機絶縁材料が知られている。しかしながら、これらの膜の誘電率は2.6～2.9程度であり、よりデザインルールの微細化が進んだ世代の半導体デバイスに向けて更なる誘電率の低下が求められていた。

【0004】

一方、次世代の半導体集積回路に対しては、膜中に数Å～数百Åの空孔を有する、いわゆるポーラス LOW-k 膜の使用が有望視されている。

【0005】

従来、ポーラス LOW-k 膜の形成は、半導体基板上に空孔形成材（ポロジエン）を含むポリシロキサン樹脂組成物を塗布した後、このポリシロキサン樹脂組成物に加熱処理を施すことによって行われてきた。加熱処理を行うことによって、ポリシロキサンの硬化反応が進行すると同時に空孔形成材の分解・気化が起こる。これにより、絶縁膜に多数の微細な空孔（ポア）が形成されることになる。この際、ポリシロキサンの硬化反応が終了する前に空孔形成材の分解が活発になると、形成される空孔のサイズが小さくなるとともに、空孔形成率（ポロシティ）の低下が起こる。そこで、従来は、ポリシロキサンの硬化温度よりも高い温度で空孔形成材の分解が活発になるように設計しており、具体的には、空孔を形成するためにポリシロキサン樹脂組成物に425°C以上の温度で加熱処理を行っていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、このような高温での加熱処理を原因として、銅配線の信頼性低下が起こるという問題があった。そこで、加熱処理温度の低温化を図ることが急務となっている。この場合、ポリシロキサンの硬化温度の低温化とともに、空孔形成材の分解反応の低温化を実現することが必要である。ポリシロキサンの硬化温度の低温化のみが実現されても、この温度での空孔形成材の分解・気化が十分でない場合には、膜中に空孔形成材が多く残留することとなり、空孔形成率が低

下して所望の誘電率が得られなくなることから好ましくない。

【0007】

本発明はこのような問題点に鑑みてなされたものである。即ち、本発明の目的は、低誘電率の絶縁膜として適用可能な多孔質膜の形成方法を提供することにある。

【0008】

また、本発明の目的は、信頼性の高い半導体装置を製造することができる多孔質膜の形成方法を提供することにある。

【0009】

本発明の他の目的および利点は、以下の記載から明らかとなるであろう。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明の多孔質膜の形成方法は、基板上に、ポリシロキサン、空孔形成材、オニウム塩および溶媒を含む膜形成用組成物を塗布する塗布工程と、膜形成用組成物から溶媒を蒸発させる第1の加熱処理工程と、不活性ガス雰囲気下においてポリシロキサンの重合を進める第2の加熱処理工程と、酸化性ガス雰囲気下において空孔形成材を気化させる第3の加熱処理工程とを有することを特徴としている。

【0011】

本発明において、第1の加熱処理工程は、不活性ガス雰囲気下において350℃以下の温度で行うことができる。

【0012】

本発明において、第2の加熱処理工程は400℃以下の温度で行うことができる。また、第2の加熱処理工程は350℃以下の温度で行うことができる。

【0013】

本発明において、第3の加熱処理工程は、第2の加熱処理工程と同じ温度または第2の加熱処理工程よりも低い温度で行うことができる。

【0014】

本発明において、酸化性ガスは酸素ガスとすることができる。酸素ガスはオゾ

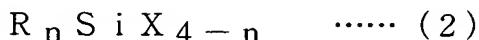
ンまたは酸素ラジカルを含んでいてもよい。

【0015】

本発明において、ポリシロキサンは、一般式（2）で表わされる化合物の加水分解縮合物とことができる。

【0016】

【化2】



(式中、Rは水素原子または炭素数1～20の有機基を示し、Xは同一または異なる加水分解性基を示し、nは0～2の整数である。nが2のときRは同一でもよく異なっていてもよい。)

【0017】

本発明において、ポリシロキサンの重量平均分子量は300～20,000の範囲にあることが好ましい。また、空孔形成材は、重量平均分子量200～10,000のアルキレンオキサイド構造を有する重合体であることが好ましい。また、オニウム塩はアンモニウム塩であることが好ましい。さらに、溶媒は、アルキレングリコールジアルキルエーテルまたはジアルキレングリコールジアルキルエーテルであることが好ましい。

【0018】

本発明において、基板は半導体基板とことができる。

【0019】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を図面を参照しながら詳細に説明する。

【0020】

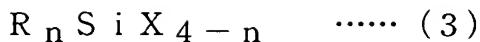
本発明において使用される膜形成用組成物（シリカ系樹脂組成物）は、ポリシロキサン、空孔形成材、オニウム塩および溶媒を含有する。

【0021】

ポリシロキサンとしては、一般式（3）で表わされる化合物の加水分解縮合物を用いることができる。

【0022】

【化3】



(式中、Rは水素原子または炭素数1～20の有機基を示し、Xは同一または異なる加水分解性基を示し、nは0～2の整数である。nが2のときRは同一でもよく異なっていてもよい。)

【0023】

一般式(3)における加水分解性基Xとしては、例えば、アルコキシ基、ハロゲン基、アセトキシ基、イソシアネート基などを挙げることができる。特に、被膜形成用組成物の液状安定性および被膜塗布特性などの点から、アルコキシ基が好ましく用いられる。

【0024】

加水分解性基Xがアルコキシ基である化合物(アルコキシシラン)としては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テトラ-i so-プロポキシシラン、テトラ-n-ブトキシシラン、テトラ-s ec-ブトキシシラン、テトラ-t er t-ブトキシシランおよびテトラフェノキシシランなどのテトラアルコキシシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリプロポキシシラン、フルオロトリメトキシシラン、フルオロトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ-n-プロポキシシラン、メチルトリ-i so-プロポキシシラン、メチルトリ-n-ブトキシシラン、メチルトリ-i so-ブトキシシラン、メチルトリ-t er t-ブトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリ-n-プロポキシシラン、エチルトリ-i so-プロポキシシラン、エチルトリ-n-ブトキシシラン、エチルトリ-i so-ブトキシシラン、エチルトリ-t er t-ブトキシシラン、エチルトリフェノキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、n-プロピルトリ-n-プロポキシシラン、n-プロピルトリ-i so-プロポキシシラン、n-プロピルトリ-n-ブトキシシラン、n-プロピルトリ-i so-ブトキシシラン、n-プロピルトリ-t er t-ブトキシシラン、n-プロピルトリフェノキシシラン、i so-プロピルト

リメトキシシラン、iso-プロピルトリエトキシシラン、iso-プロピルトリ-n-プロポキシシラン、iso-プロピルトリ-isoo-プロポキシシラン、iso-プロピルトリ-n-ブトキシシラン、iso-プロピルトリ-isoo-ブトキシシラン、iso-プロピルトリ-tert-ブトキシシラン、iso-プロピルトリフェノキシシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、n-ブチルトリエトキシシラン、n-ブチルトリ-n-プロポキシシラン、n-ブチルトリ-isoo-ブトキシシラン、n-ブチルトリ-isoo-ブトキシシラン、n-ブチルトリ-tert-ブトキシシラン、n-ブチルトリフェノキシシラン、sec-ブチルトリメトキシシラン、sec-ブチルトリエトキシシラン、sec-ブチルトリ-n-プロポキシシラン、sec-ブチルトリ-isoo-ブトキシシラン、sec-ブチルトリ-isoo-ブトキシシラン、sec-ブチルトリ-tert-ブトキシシラン、sec-ブチルトリフェノキシシラン、t-ブチルトリメトキシシラン、t-ブチルトリエトキシシラン、t-ブチルトリ-n-プロポキシシラン、t-ブチルトリ-isoo-ブトキシシラン、t-ブチルトリ-n-ブトキシシラン、t-ブチルトリ-isoo-ブトキシシラン、t-ブチルトリ-tert-ブトキシシラン、t-ブチルトリフェノキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリ-n-プロポキシシラン、フェニルトリ-isoo-プロポキシシラン、フェニルトリ-n-ブトキシシラン、フェニルトリ-isoo-ブトキシシラン、フェニルトリ-tert-ブトキシシラン、フェニルトリフェノキシシラン、トリフルオロメチルトリメトキシシラン、ペンタフルオロエチルトリメトキシシラン、3,3,3-トリフルオロプロピルトリエトキシシランなどのトリアルコキシシラン並びにジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジーn-プロポキシシラン、ジメチルジーisoo-プロポキシシラン、ジメチルジー-tert-ブトキシシラン、ジメチルジフェノキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジーn-プロポキシシラン、ジエチルジーisoo-プロポキシシ

ラン、ジエチルジーn-ブトキシシラン、ジエチルジーsec-ブトキシシラン、ジエチルジーtert-ブトキシシラン、ジエチルジフェノキシシラン、ジーn-プロピルジメトキシシラン、ジーn-プロピルジエトキシシラン、ジーn-プロピルジーn-プロポキシシラン、ジーn-プロピルジーiso-プロポキシシラン、ジーn-プロピルジーsec-ブトキシシラン、ジーn-プロピルジーiso-ブトキシシラン、ジーn-プロピルジーiso-ブロピルジメトキシシラン、ジーi so-プロピルジエトキシシラン、ジーi so-プロピルジーiso-ブロピルジメトキシシラン、ジーi so-ブロピルジエトキシシラン、ジーi so-ブロピルジーiso-プロポキシシラン、ジーi so-ブロピルジーn-ブトキシシラン、ジーi so-ブロピルジーsec-ブトキシシラン、ジーi so-ブロピルジーtert-ブトキシシラン、ジーi so-ブロピルジフェノキシシラン、ジーn-ブチルジメトキシシラン、ジーn-ブチルジエトキシシラン、ジーn-ブチルジーn-プロポキシシラン、ジーn-ブチルジーiso-プロポキシシラン、ジーn-ブチルジーsec-ブトキシシラン、ジーn-ブチルジーtert-ブトキシシラン、ジーn-ブチルジフェノキシシラン、ジーsec-ブチルジメトキシシラン、ジーsec-ブチルジーiso-ブロポキシシラン、ジーsec-ブチルジーn-ブトキシシラン、ジーsec-ブチルジーsec-ブトキシシラン、ジーsec-ブチルジーtert-ブトキシシラン、ジーsec-ブチルジフェノキシシラン、ジーtert-ブチルジメトキシシラン、ジーtert-ブチルジエトキシシラン、ジーtert-ブチルジーiso-プロポキシシラン、ジーtert-ブチルジーn-ブトキシシラン、ジーtert-ブチルジーsec-ブトキシシラン、ジーtert-ブチルジーtert-ブトキシシラン、ジーtert-ブチルジフェノキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジフェニルジーn-プロポキシシラン、ジフェニルジーiso-プロポキシシラン、ジフェニルジーn-ブトキシシラン、ジフェニルジーsec-ブトキシシラン、ジフェニルジーtert-ブトキシシラン、ジフェニルジフェノキシシラン、

ビス（3，3，3-トリフルオロプロピル）ジメトキシシランおよびメチル（3，3，3-トリフルオロプロピル）ジメトキシシランなどのジオルガノジアルコキシシランなどを挙げることができる。

【0025】

また、上記のアルコキシシランにおいて、アルコキシ基をハロゲン原子に置換したハロゲンシラン類、アセトキシ基に置換したアセトキシシラン類、イソシアネート基に置換したイソシアネートシラン類などを用いてもよい。

【0026】

さらに、本発明における膜形成用組成物には、一般式（3）で表わされる化合物を単独で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

【0027】

一般式（3）で表わされる化合物の加水分解・縮合において、反応を促進する触媒としては、例えば、蟻酸、マレイン酸、フマル酸、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、シュウ酸、アジピン酸、セバシン酸、酪酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノール酸、リノレイン酸、サリチル酸、安息香酸、p-アミノ安息香酸、p-トルエンスルホン酸、フタル酸、スルホン酸、酒石酸およびトリフルオロメタノスルфон酸などの有機酸並びに塩酸、燐酸、硝酸、ホウ酸、硫酸およびフッ酸などの無機酸などを挙げることができる。硬化膜の硬度および誘電率の点からは、マレイン酸および硝酸が好ましく、特に硝酸が好ましい。

【0028】

上記の触媒は単独で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

【0029】

触媒の使用量は、一般式（3）で表わされる化合物に対して0.0001モル～1モルの範囲にあることが好ましい。触媒の使用量が少なすぎると、重合反応が進行しない傾向がある。一方、触媒の使用量が多くすると、ゲル化が促進する傾向がある。

【0030】

尚、加水分解反応で副生成するアルコールは、場合に応じてエバボレータなどを用いて除去してもよい。

【0031】

また、加水分解・縮合反応系中に存在させる水の量も適宜決定することができるが、少なすぎる場合や多すぎる場合には成膜性や保存安定性などが低下するようになる。本発明においては、一般式（3）で表わされる化合物1モルに対して、水の量を0.5モル～20モルの範囲内とすることが好ましい。

【0032】

一般式（3）で表わされる化合物を加水分解・縮合して得られるポリシロキサンは、溶媒への溶解性、機械特性および成膜性などの点から、重量平均分子量が300～20,000の範囲にあることが好ましく、特に500～10,000の範囲にあることが好ましい。ここで、重量平均分子量は、ゲルパーミエーショングロマトグラフィー（G P C）により測定し、標準ポリスチレンの検量線を使用して換算した値である。

【0033】

本発明において、ポリシロキサン中の炭素含有量は11%以下であることが好ましく、10.4%以下であることがより好ましく、9.6%以下であることがさらに好ましく、8.8%以下であることが極めて好ましい。尚、ポリシロキサンにおける炭素含有量の下限値は6%程度である。炭素含有量が11%を超えると、最終的に得られるシロキサン骨格を有する多孔質膜（シリカ系樹脂被膜）の接着性および機械的強度が低下するようになることから好ましくない。

【0034】

上記の炭素含有量は、シロキサンが完全に縮合硬化した状態を仮定して計算される。例えば、テトラアルコキシランとメチルトリアルコキシランとの共重合体の場合では、テトラアルコキシランの縮合硬化物を SiO_2 とし、メチルトリアルコキシランの縮合硬化物を $\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}$ と仮定する。そして、 SiO_2 と $\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}$ とのモル比率を SiO_2 の分子量および $\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}$ の分子量にそれぞれ掛け合わせたものを分母とし、炭素の分子量と $\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}$ のモル比率を掛け合わせたものを分子として計算する。具体的

には、下記式によって計算される。

【0035】

【式1】

$$\text{炭素含有量} = \left\{ (12.011 \times \text{CH}_3\text{SiO}_1.5 \text{のモル分率}) / (\text{SiO}_2 \text{のモル分率} \times \text{SiO}_2 \text{の分子量} + \text{CH}_3\text{SiO}_1.5 \text{のモル比率} \times \text{CH}_3\text{SiO}_1.5 \text{の分子量}) \right\} \times 100$$

【0036】

本発明において、膜形成用組成物は、一般式(3)で表わされる化合物を溶解可能な溶媒を含有する。例えば、エチレングリコールメチルエーテルプロピオネート、エチレングリコールエチルエーテルプロピオネート、アセテートエチレングリコールメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ヘキシルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルおよびジプロピレングリコールモノエチルエーテルなどのエーテルグリコール系溶媒、メタノール、エタノール、n-ブロパノール、i-ブロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、n-ペンタノール、i-ペンタノール、2-メチルブタノール、sec-ペンタノール、t-ペンタノール、3-メトキシブタノール、n-ヘキサノール、2-メチルペンタノー

ル、sec-ヘキサノール、2-エチルブタノール、sec-ヘプタノール、n-オクタノール、2-エチルヘキサノール、sec-オクタノール、n-ノニルアルコール、n-デカノール、sec-ウンデシルアルコール、トリメチルノニルアルコール、sec-テトラデシルアルコール、sec-ヘプタデシルアルコール、フェノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコールおよびトリプロピレングリコールなどのアルコール系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチル-n-プロピルケトン、メチル-n-ブチルケトン、メチル-i-ブチルケトン、メチル-n-ペンチルケトン、メチル-n-ヘキシリケトン、ジエチルケトン、ジ-i-ブチルケトン、トリメチルノナン、シクロヘキサン、シクロペンタノン、メチルシクロヘキサン、2,4-ペンタンジオン、アセトニルアセトン、ジアセトンアルコール、アセトフェノンおよびγ-ブチロラクトンなどのケトン系溶媒、エチルエーテル、i-プロピルエーテル、n-ブチルエーテル、n-ヘキシリエーテル、2-エチルヘキシリエーテル、エチレンオキシド、1,2-プロピレンオキシド、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、ジオキサンおよびジメチルジオキサンなどのエーテル系溶媒、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸i-プロピル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、酢酸sec-ブチル、酢酸n-ペンチル、酢酸sec-ペンチル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸2-エチルブチル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸ノニル、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシトリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸n-ブチル、プロピオン酸i-アミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジ-n-ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸n-ブチルおよび乳酸n-アミルなどのエステル系溶媒、エチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテルおよびエチレングリコールジブチルエーテルなどのアルキレングリコールジアルキルエーテル系溶媒、ジエチレングリコールジメチルエー

テルおよびジエチレングリコールジエチルエーテルなどのジアルキレングリコールジアルキルエーテル系溶媒並びにアセトニトリル、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドおよびN,N-ジメチルスルホキシドなどが挙げられる。特に、膜の機械特性および電気特性などの点から、アルキレングリコールジアルキルエーテル系またはジアルキレングリコールジアルキルエーテル系の溶媒が好ましく、ジエチレングリコールジメチルエーテルおよびジエチレングリコールジエチルエーテルなどのジアルキレングリコールジアルキルエーテル系の溶媒がさらに好ましい。これらの溶媒は単独で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。また、溶媒の使用量は、シロキサンオリゴマーの量が3重量%～25重量%の範囲にあるようにすることが好ましい。溶媒の量が少なすぎると、安定性および成膜性などが低下する傾向がある。一方、溶媒の量が多すぎると、所望の膜厚を得ることが困難となる傾向がある。

【0037】

また、本発明において、膜形成用組成物は、空孔形成材（ポロジェン）を含有する。空孔形成材は、窒素中で250℃～400℃における重量減少率が9.5重量%以上であることが好ましく、9.7重量%以上であることがより好ましく、9.9重量%以上であることがさらに好ましい。重量減少率が9.5重量%以下であると、膜形成用組成物を加熱硬化させることによって形成されたシロキサン樹脂からなる被膜（シリカ系樹脂被膜）中に、空孔形成材若しくはその一部または空孔形成材由来の反応物などが残存するおそれがある。これらが残存すると、膜の比誘電率が上昇するなどして電気特性の低下を招くことから好ましくない。

【0038】

ここで、空孔形成材の重量減少率は、例えば、以下の装置および条件を用いて測定することができる。

【0039】

装置：TG/DTA 6300（セイコーインスツルメンツ社製）

昇温開始温度：50℃

昇温速度：10℃/分

試料の量：10mg

雰囲気：窒素、流量200ml／分

リファレンス： α -アルミナ（セイコーインスツルメンツ社製）

試料容器：アルミニウム製オープンサンプルパンφ5（セイコーインスツルメンツ社製）

【0040】

上記の測定において、化合物の分解開始前の基準とする重量は、昇温中の150°Cでの重量とすることができます。この場合、150°C以下の重量減少は、吸着している水などが除去されることによって起こるものであり、空孔形成材の熱分解以外の要因によるものであると考えられる。

【0041】

本発明において使用される空孔形成材としては、例えば、ビニルエーテル系化合物、ビニルピリジン系化合物、スチレン系化合物、アルキルエステルビニル系化合物、（メタ）アクリレート酸系化合物およびアルキレンオキサイド構造を有する重合体などを挙げることができる。重合体の分解特性および膜の機械強度の点からは、アルキレンオキサイド構造を有する重合体が好ましく、プロピレンオキサイド構造を有する重合体が特に好ましい。

【0042】

アルキレンオキサイド構造を有する重合体としては、例えば、ポリエチレンオキサイド類、ポリプロピレンオキサイド類、ポリテトラメチレンオキサイド類およびポリブチレンオキサイド類などが挙げられる。具体的には、ポリエチレンオキサイドアルキルエーテル、ポリオキシエチレンステロールエーテル、ポリオキシエチレンラノリン誘導体、アルキルフェノールホルマリン縮合物の酸化エチレン誘導体、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー、ポリプロピレンオキサイドアルキルエールおよびポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテルなどのエーテル型化合物、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸アルカノールアミド硫酸塩、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、エチレングリコール脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセリド、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステルおよびプロピレングリコール

脂肪酸エステルなどのエーテルエステル型化合物並びにエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコールおよびポリプロピレングリコールなどのグリコール型化合物などを挙げることができる。

【0043】

また、本発明において使用される空孔形成材は、溶媒への溶解性、ポリシロキサンとの相溶性並びに被膜の機械特性および成形性などの点から、重量平均分子量が200～10,000であることが好ましく、300～5,000であることがより好ましく、400～2,000であることがさらに好ましい。ここで、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（G P C）により測定し、標準ポリスチレンの検量線を使用して換算した値である。

【0044】

また、本発明において、膜形成用組成物はオニウム塩を含有する。オニウム塩としては、例えば、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、アルソニウム塩、スチボニウム塩、オキソニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、スタンノニウム塩およびヨードニウム塩などを挙げることができる。これらの中で、組成物の安定性の点からはアンモニウム塩が好ましい。アンモニウム塩としては、例えば、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラメトルアンモニウムブロマイド、テトラメトルアンモニウムフロライド、テトラブチルアンモニウムハイドロオキサイド、テトラブチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムブロマイド、テトラブチルアンモニウムフロライド、テトラメチルアンモニウム硝酸塩、テトラメチルアンモニウム酢酸塩、テトラメチルアンモニウムプロピオン酸塩、テトラメチルアンモニウムマレイン酸塩およびテトラメチルアンモニウム硫酸塩などが挙げられる。さらに、これらの中で、多孔質膜の電気特性の点からは、テトラメチルアンモニウム硝酸塩、テトラメチルアンモニウム酢酸塩、テトラメチルアンモニウムプロピオン酸塩、テトラメチルアンモニウムマレイン酸塩またはテトラメチルアンモニウム硫酸塩などが好ましい。

【0045】

オニウム塩の使用量は、膜形成用組成物の全量に対して、0.001 ppm～5%であることが好ましく、0.01 ppm～2%であることがより好ましく、0.1 ppm～1%であることがさらに好ましい。オニウム塩の使用量が少なすぎると、最終的に得られる多孔質膜の電気特性および機械特性が低下する傾向がある。一方、オニウム塩の量が多すぎると、膜形成用組成物の安定性、成膜性、被膜の電気特性およびプロセス適合性などが低下する傾向がある。尚、オニウム塩は、必要に応じて、水または他の溶媒によって希釈してから添加してもよい。

【0046】

また、オニウム塩は、水溶液でのpHが1.5～10であるのが好ましく、2～8であるのがより好ましく、3～6であるのがさらに好ましい。pHが大きすぎたりまたは小さすぎたりすると、膜形成用組成物の安定性および成膜性が低下する傾向がある。

【0047】

尚、本発明において、膜形成用組成物にアルカリ金属およびアルカリ土類金属が多く含有されることは好ましくない。具体的には、膜形成用組成物中におけるこれらの濃度が100 ppb以下であることが好ましく、20 ppb以下であることがより好ましい。アルカリ金属またはアルカリ土類金属のイオンが多く含まれると、半導体素子にイオンが流れ込みデバイス性能に悪影響を与えるおそれがある。尚、アルカリ金属およびアルカリ土類金属は、必要に応じてイオン交換フィルタなどを用いて除去することができる。

【0048】

次に、本発明にかかる多孔質膜の形成方法について説明する。本発明の多孔質膜の形成方法は、基板上に上記の膜形成用組成物を塗布する塗布工程と、この膜形成用組成物から溶媒を蒸発させる第1の加熱処理工程と、不活性ガス雰囲気下においてポリシロキサンの重合を進める第2の加熱処理工程と、酸化性ガス雰囲気下において空孔形成材を気化させる第3の加熱処理工程とを有することを特徴とする。

【0049】

図1は、本実施の形態における多孔質膜形成方法の概念図である。まず、図1

(a) に示すように、半導体基板1の上に回転塗布法などによって膜形成用組成物2を塗布する。

【0050】

半導体基板としては、例えばシリコン基板を用いることができる。シリコン基板には素子分離領域や、ソース・ドレインとなる拡散層などが形成されていてもよい。また、シリコン基板上にゲート電極などが形成されていてもよい。

【0051】

次に、図1 (b) に示すように、第1の加熱処理工程を行う。この工程は、膜形成用組成物中に含まれる溶媒の蒸発除去を目的として行うものである。加熱温度は溶媒の種類に応じて適宜設定することができるが、空孔形成材の分解温度以下の温度であることが好ましい。具体的には、350°C以下であることが好ましく、250°C以下であることがより好ましい。

【0052】

また、第1の加熱処理工程は、空孔形成材の分解を抑制するために不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。不活性ガスとしては、例えば、窒素(N₂)、ヘリウム(He)またはアルゴン(Arg)などを用いることができる。この場合、雰囲気中に含まれる酸素の濃度は低いほど好ましいが、100 ppm以下であれば良好な特性の多孔質膜を得ることが可能である。

【0053】

第1の加熱処理工程を終えた後は、図1 (c) に示すように、第2の加熱処理工程を行う。この工程によって、ポリシロキサンの硬化が進行してポリシロキサン樹脂被膜3が形成される。

【0054】

第2の加熱処理工程の目的は、ポリシロキサンの重合を進めて被膜を形成する点にあり、第1の加熱処理の温度よりも高い温度で行う。また、この際、空孔形成材は気化することなしに被膜中に留まるようにする。この場合、空孔形成材の分解反応は起こってもよいが、分解物も気化しないで被膜中に留まるようにする。具体的には、窒素(N₂)、ヘリウム(He)またはアルゴン(Arg)などの不活性ガス雰囲気下において、400°C以下、好ましくは350°C以下の温度で

加熱処理を行う。雰囲気中に含まれる酸素濃度は低いほど好ましく、具体的には 10 ppm 以下の酸素濃度とすることが好ましい。

【0055】

第2の加熱処理工程を終えた後は、図1(d)に示すように、第3の加熱処理工程を行う。この工程は、硬化したポリシロキサン樹脂の被膜中に残留する空孔形成材を積極的に分解・気化することを目的としている。空孔形成材が気化してポリシロキサン骨格から抜け出ることによって、ポリシロキサン樹脂被膜3の中に多数の空孔4を形成することができる。

【0056】

具体的には、酸化性ガス雰囲気下において 400°C 以下、好ましくは 350°C 以下の温度で加熱処理を行う。酸化性ガス雰囲気下で加熱することによって空孔形成材の分解・気化を促進することができ、この工程における加熱温度を低くすることが可能となる。ここで、酸化性ガスとしては、酸素ガスまたは酸素を含むガスを用いることができる。また、酸素ガスにオゾンまたは酸素ラジカルが含有したガスを用いてもよい。尚、加熱温度は第2の加熱処理工程における温度と同じでもよいが、信頼性の高い半導体装置を製造する点から第2の加熱処理工程の温度よりも低い温度とすることが好ましい。但し、第1の加熱処理工程よりも高い温度となることは言うまでもない。

【0057】

本発明において、第1の加熱処理工程、第2の加熱処理工程および第3の加熱処理工程は、ホットプレートまたはファーネスなどを用いて行うことができる。

【0058】

以上の工程によって、半導体基板上に所望の誘電率を有する多孔質膜を形成することができる。これを例えれば層間絶縁膜として用い、続いて、公知の方法に従いコンタクトおよび配線などの形成を行うことによって、低誘電率の絶縁膜を有する半導体装置を製造することができる。

【0059】

比較のために、溶媒除去のための加熱処理後に被膜の形成と空孔形成材の除去とを1の加熱処理工程で行う場合について図2を用いて説明する。

【0060】

まず、図1（a）と同様にして、半導体基板1の上に膜形成用組成物2を塗布する（図2（a））。次に、図1（b）と同様にして、加熱処理を行うことによって膜形成用組成物2から溶媒を除去する（図2（b））。その後、図2（c）に示すように、不活性ガス雰囲気下において加熱処理を行う。これにより、ポリシロキサンの硬化が進行してポリシロキサン樹脂被膜5が形成されるとともに、ポリシロキサン樹脂被膜5の中に空孔6が形成される。

【0061】

図2（c）に示す加熱処理は、ポリシロキサンの重合反応と空孔形成材の分解・気化とを同時に行うことの目的としている。この場合、加熱処理温度を400℃以下とすると、空孔形成材はポリシロキサン樹脂被膜の中に残留し空孔形成率が低下する。例えば、350℃で5分間の加熱処理を行った場合には、図1（d）と比較して、ポリシロキサン樹脂被膜5の中に形成される空孔6の数は少ないものとなる（図2（c））。したがって、所望の誘電率を有する多孔質膜を形成するためには400℃以上の高温または長時間の加熱処理が必要となり、これは半導体装置の信頼性の低下に繋がる。

【0062】

さらに、比較のために、酸素雰囲気下で加熱処理を行う場合について図3を用いて説明する。

【0063】

まず、図1（a）と同様にして、半導体基板1の上に膜形成用組成物2を塗布する（図3（a））。次に、図1（b）と同様にして、加熱処理を行うことによって膜形成用組成物2から溶媒を除去する（図3（b））。その後、酸素ガス雰囲気下において400℃以下の温度で加熱処理を行う。酸素ガス雰囲気下では空孔形成材の分解・気化反応が激しくなるために、図3（c）に示すように、加熱の初期においては、被膜が形成される前に空孔形成材7の一部が分解・気化することが起こる。このような場合には後に空孔が形成されないので、図3（d）に示すように、最終的に形成されたポリシロキサン樹脂被膜8の中の空孔9の数は、図1（d）に比較して少ないものとなる。すなわち、ポリシロキサン樹脂被膜

8の空孔形成率が低下するために所望の誘電率が得られなくなる。また、空孔形成材が急激に分解されることによって生じた副生成物（図示せず）がポリシロキサン樹脂被膜8の中に残留し、これが原因となって誘電率が上昇することも起こる。

【0064】

本実施の形態によれば、ポリシロキサンの硬化工程と空孔形成材の除去工程とを分け、被膜が形成された後に空孔形成材の分解・気化を進めるので、空孔形成率の大きい多孔質膜を形成することができる。したがって、これを半導体装置の層間絶縁膜として使用することによって、半導体デバイスの寄生容量を大幅に低減することができ、微細化に伴う信号遅延を抑制することが可能となる。

【0065】

また、本実施の形態によれば、酸素雰囲気下で空孔形成材の分解・気化を行うので、加熱温度の低温化を図ることができる。これにより、信頼性の高い銅配線を有する半導体装置を製造することができる。

【0066】

尚、本実施の形態においては、ポリシロキサン、空孔形成材、オニウム塩および溶媒を含む膜形成用組成物を用いた例について示したが、本発明はこれに限られるものではない。空孔形成材を含む樹脂を加熱硬化させて多孔質膜を形成する方法であれば本発明を適用することが可能である。

【0067】

実施例

膜形成用組成物の調整

1, 000mlのフラスコの中に、テトラエトキシシラン135.0gとメチルトリエトキシシラン109.1gを入れ、さらにジエチレングリコールジエチルエーテル475.7gを加えた後、常温において回転数200rpmの速度で攪拌して混合した。得られた溶液に、マレイン酸0.51gを水79.7gに溶解させた溶液を攪拌下で30分かけて滴下した。滴下中、発熱によって溶液温度が上昇したが、冷却水などで冷却することなくそのまま放置した。滴下終了後3時間反応させた後、ポリシロキサン溶液を得た。この際、液温は常温付近まで低

下していた。このポリシロキサン溶液を75℃～85℃の温浴中に入れ、減圧下で吸引することによって、加水分解反応で生成したエタノールおよび溶媒のジエチレングリコールジエチルエーテルの一部を留去し、濃縮されたポリシロキサン溶液500.0 gを得た。

【0068】

得られたポリシロキサンについて、ゲルパーキューションクロマトグラフィー（G P C）法によって重量平均分子量を測定したところ、その値は1,150であった。

【0069】

次に、1,000mlのフラスコに、上記の濃縮されたポリシロキサン溶液481.3 gをいれ、空孔形成材としてポリプロピレングリコールモノブチルエーテル23.0 g、オニウム塩として2.38%のテトラメチルアンモニウム酢酸塩水溶液16.2 gおよび溶媒としてジエチレングリコールジエチルエーテル479.6 gを加え、室温で30分間攪拌し溶解させた。これにより、膜形成用組成物を調整した。尚、ポリブリピレングリコールモノブチルエーテルのゲルパーキューションクロマトグラフィー（G P C）法による重量平均分子量は400であり、窒素中における350℃での重量減少率は99.9%であった。また、テトラメチルアンモニウム酢酸塩水溶液のpHは4.0であった。

【0070】

多孔質膜の形成

シリコン基板上に調整した膜形成用組成物を塗布した。塗布装置として、東京エレクトロン社製のACT12-SODを用いた。塗布回転数は800 rpm、カップ内の雰囲気温度は23℃、カップ内の湿度は45%であった。また、エッジ除去液、カッププリンス液およびバッククリンス液として、NMP（N-メチル-2-ピロリジノン）を用いた。

【0071】

次に、ホットプレートを用い、窒素雰囲気下において250℃で3分間の加熱処理を行った。ホットプレートとしては、東京エレクトロン社製のACT12-SOD搭載の低酸素高温ホットプレートステーションを用いた。また、雰囲気中

の酸素濃度は100 ppm以下とした。

【0072】

次に、窒素雰囲気下において、ホットプレートで350°C・5分間の加熱処理を行った。窒素ガスの流量を40 L／分とし、雰囲気中の酸素濃度が10 ppm以下となるようにした。

【0073】

最後に、大気中において、ホットプレートで350°C・5分間の加熱処理を行うことによりポリシロキサン樹脂からなる多孔質膜が形成された。

【0074】

得られた多孔質膜の比誘電率を測定したところその値は2.45であり、低誘電率絶縁膜として十分使用可能な値が得られた。尚、測定は4ディメンション社製の水銀プローブ装置を用い、膜厚が約250 nmであるポリシロキサン樹脂被膜について-80 V～+80 Vの範囲で印加電圧を変え、得られた電気容量から計算によって求めた。

【0075】

また、膜厚250 nmと膜厚500 nmのポリシロキサン樹脂被膜について、ハイジtron社製のトライボスコープを用いて硬度測定を行った。得られた値は従来法によって形成された多孔質膜と同程度であり、半導体装置を製造する上で問題のないレベルの機械的強度を有していた。

【0076】

比較例1.

実施例で調整した膜形成用組成物を用い、実施例と同様にしてシリコン基板上に塗布した。

【0077】

次に、実施例と同様にして、窒素雰囲気下においてホットプレートで250°C・3分間の加熱処理を行った。

【0078】

最後に、窒素雰囲気下において、ホットプレートで350°C・5分間の加熱処理を行った。窒素ガスの流量を40 L／分とし、雰囲気中の酸素濃度が10 pp

m以下となるようにした。

【0079】

得られた多孔質膜の比誘電率を実施例と同様にして測定したところ、その値は2.95であった。

【0080】

比較例2.

実施例で調整した膜形成用組成物を用い、実施例と同様にしてシリコン基板上に塗布した。

【0081】

次に、実施例と同様にして、窒素雰囲気下においてホットプレートで250℃・3分間の加熱処理を行った。

【0082】

最後に、酸素雰囲気下において、ホットプレートで350℃・5分間の加熱処理を行った。

【0083】

得られた多孔質膜の比誘電率を実施例と同様にして測定したところ、その値は2.95であった。

【0084】

【発明の効果】

本発明によれば低誘電率化を実現することのできる絶縁膜を提供することができる、半導体デバイスの寄生容量を大幅に低減することができ、微細化に伴う信号遅延を抑制することができる。

【0085】

また、本発明によれば加熱処理温度を低くすることができるので、信頼性に優れた半導体装置を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 (a)～(d)は、本実施の形態における多孔質膜形成工程を示す断面図である。

【図2】 (a)～(c)は、多孔質膜形成工程の比較例を示す断面図であ

る。

【図3】 (a) ~ (d) は、多孔質膜形成工程の比較例を示す断面図である。

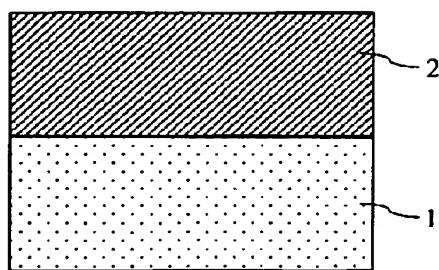
【符号の説明】

1 半導体基板、 2 膜形成用組成物、 3, 5, 8 ポリシロキサン樹脂
被膜、 4, 6, 9 空孔、 7 空孔形成材。

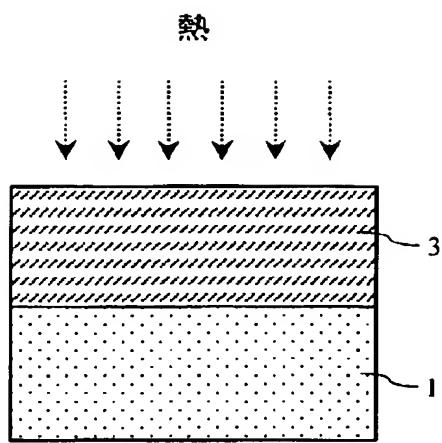
【書類名】 図面

【図1】

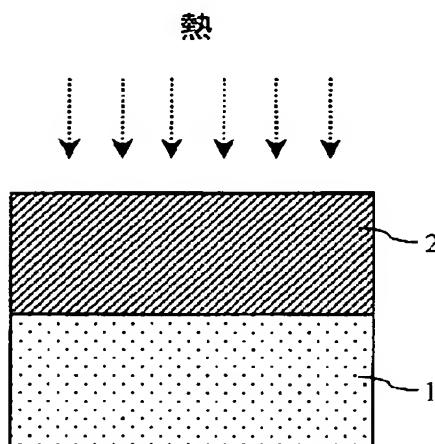
(a)



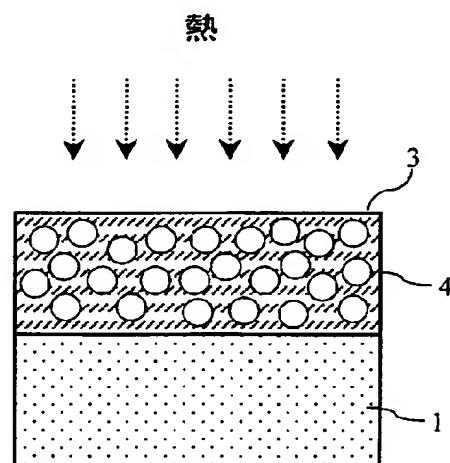
(c)



(b)

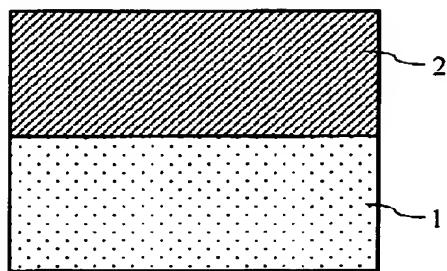


(d)

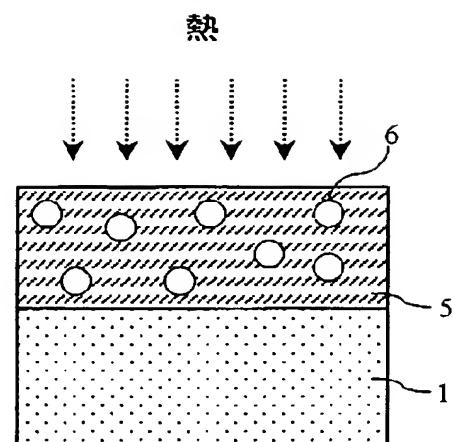


【図2】

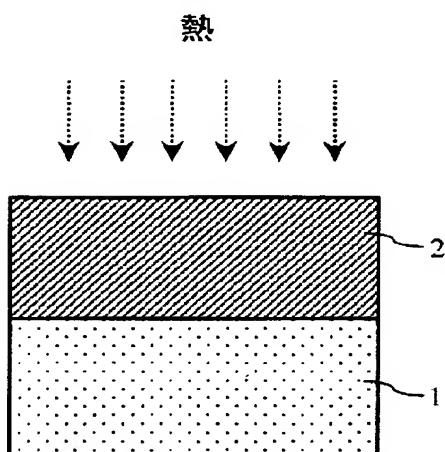
(a)



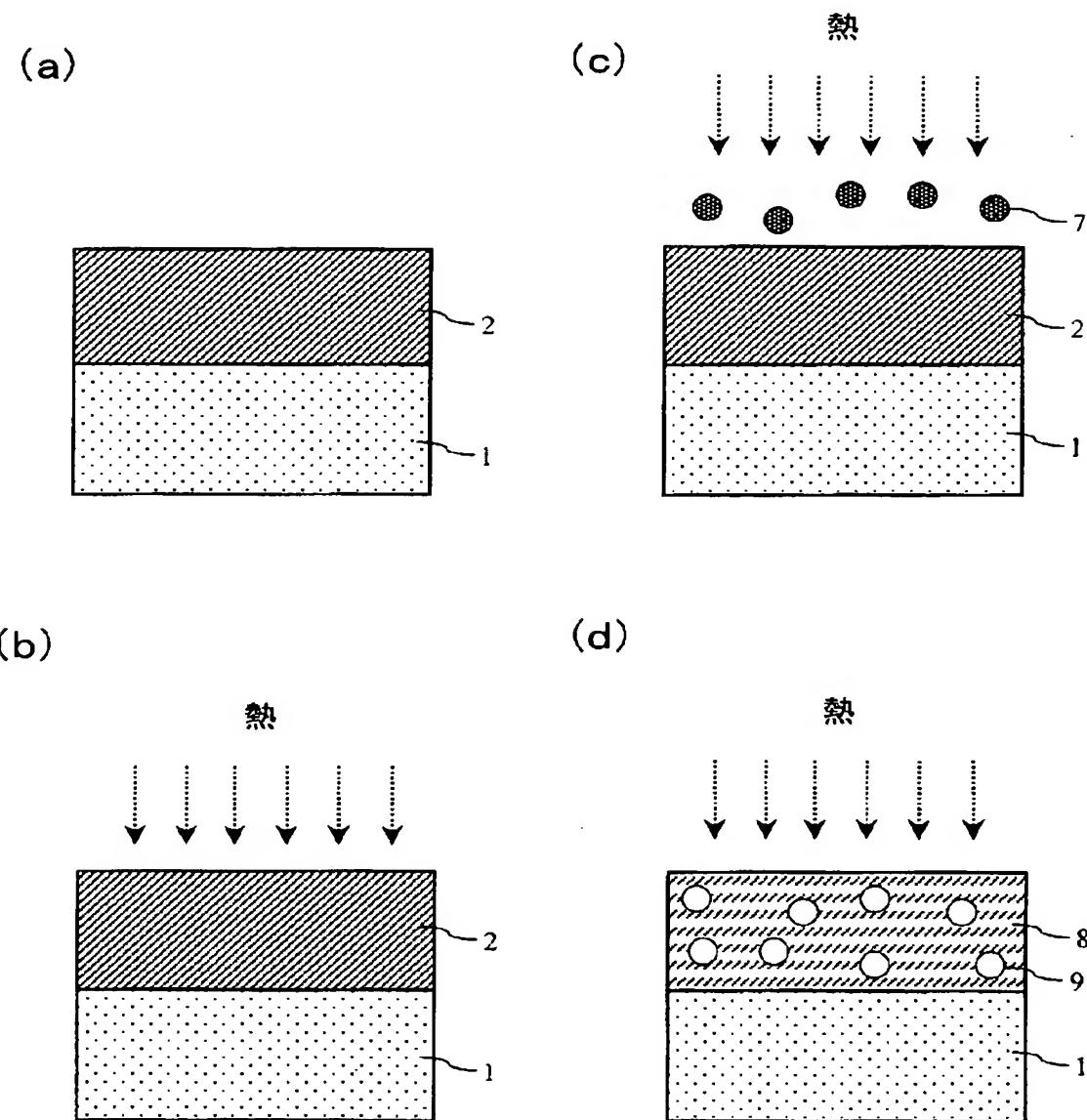
(c)



(b)



【図3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低温での加熱処理によって低誘電率の多孔質膜を形成する方法を提供する。

【解決手段】 半導体基板1の上に、ポリシロキサン、空孔形成材、オニウム塩および溶媒を含む膜形成用組成物2を塗布した後、第1の加熱処理によって膜形成用組成物1から溶媒を蒸発させる。次に、不活性ガス雰囲気下において第2の加熱処理を行い、ポリシロキサンの重合を進めてポリシロキサン樹脂被膜3を形成する。その後、酸化性ガス雰囲気下において第3の加熱処理を行うことによつて、ポリシロキサン樹脂被膜3の中に空孔4を形成する。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 3 - 0 9 9 6 7 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [5 9 7 1 1 4 9 2 6]

1. 変更年月日 2 0 0 2 年 4 月 1 0 日
[変更理由] 住所変更
住 所 茨城県つくば市小野川 1 6 番地 1
氏 名 株式会社半導体先端テクノロジーズ

特願 2003-099670

出願人履歴情報

識別番号 [000004455]

1. 変更年月日 1993年 7月27日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
氏 名 日立化成工業株式会社